

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

BSKLB
1403-212P
App: Narihito
Tahara et al.
09/903,694
Group 1714
703-205-8000
Doc 2 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。 #2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 8月 1日

出願番号

Application Number:

特願2000-233469

出願人

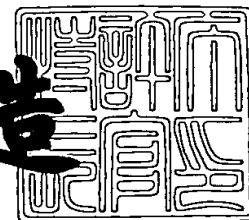
Applicant(s):

住友ゴム工業株式会社

2001年 7月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3064686

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-12174

【提出日】 平成12年 8月 1日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 9/00

【発明の名称】 タイヤ用トレッドゴム組成物

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 田原 尚洋

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 内田 守

【特許出願人】

【識別番号】 000183233

【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9300185

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タイヤ用トレッドゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジエン系ゴム 1 0 0 重量部に対して、ガラス繊維と、カーボンブラックおよびシリカの 1 種以上とを配合し、さらにシリコンゴム粉末 1 ～ 1 5 重量部を配合してなるタイヤ用トレッドゴム組成物。

【請求項 2】 さらに軟化剤を含有する請求項 1 記載のタイヤ用トレッドゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明はタイヤ用トレッドゴム組成物に関する。さらに詳しくは、耐摩耗性能、雪氷上性能を向上させ、かつ経時によるゴムの硬度上昇を抑えることができるタイヤ用トレッドゴム組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

従来、ポリアミド短繊維、アラミド短繊維をゴムに配合したスパイクピン用ゴム組成物を用いて、スパイクタイヤの雪氷上性能および耐摩耗性を向上させる方法が知られている（たとえば特開平 9 - 1 0 9 6 1 8 号公報）。

【 0 0 0 3 】

また、熱硬化性樹脂硬化物の粉粒体をゴムに配合したタイヤ用ゴム組成物から、雪氷上での摩擦力が高く、路面の損傷度も少なく、タイヤ性能の良好なタイヤを得ること（特開平 9 - 2 7 8 9 4 1 号公報）、シリコン系高分子をゴムに配合したトレッドゴム組成物から、氷上でのグリップ性に優れたスタッドレスタイヤを得ること（特開平 9 - 2 4 1 4 2 7 号公報）、シリカ、カーボンブラックなどを含むゴム組成物からなる発泡ゴム層を設けた、雪氷上性能およびウェットスキッド性能に優れた空気入タイヤを得ること（特開平 7 - 2 5 8 4 6 9 号公報）などが知られている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、前記ポリアミド短繊維やアラミド短繊維を含むゴム組成物から製造されるタイヤはスパイクタイヤであり、路面の損傷度の点で問題のあるタイヤである。また、有機繊維を使用する場合、長繊維を短繊維にカットする工程が必要である。さらに、低比重のため、工程で飛散しやすく、作業環境などの点で問題が多く、混練り時に分散しにくく、分散不良をおこすという問題もある。

【0005】

また、熱硬化性樹脂硬化物の粉粒体をゴムに配合したタイヤ用ゴム組成物からのタイヤの場合、粉体状であるためゴム中より脱落しやすく雪氷上でのタイヤ性能が必ずしも良好でなく、また、耐摩耗性能の低下も惹き起こすという問題もある。

【0006】

さらに、シリコン系高分子を配合したトレッドゴム組成物からのタイヤの場合、雪氷上性能がガラス繊維配合の場合よりも良好ではないという問題がある。

【0007】

そして、シリカ、カーボンブラックなどを含むゴム組成物からなる発泡ゴム層を設けたタイヤの場合、耐摩耗性が劣ることによる問題の改善のために超微粒子補強材（カーボンやシリカ）を用いると、経時後のゴム硬度上昇を惹き起こし、経年後の雪氷上性能低下をまねくなどの問題がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来技術の前記問題を改善するため鋭意研究を重ねた結果、比重が大きく、混練り中の機械的剪断により寸断される無機繊維を含み、さらに、カーボンブラックやシリカなどの1種以上を配合したゴム組成物からスタッドレスタイヤを製造し、無機繊維、カーボンブラック、シリカなどの使用によるタイヤの硬度上昇を石油系軟化剤（アロマトミックオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイルなど）や低温可塑剤（DOP、DBPなど）の使用で改善することにより、前記問題を改善し得ることを見出した。

【0009】

しかし、前記石油系軟化剤や低温可塑剤の使用では、配合した石油系軟化剤や

低温可塑剤が経時により揮発などにより散逸してしまい、硬化ゴム自身の硬度が上昇してしまう。ゴム硬度の上昇は、雪氷上性能には致命的である。また、硫黄／加硫促進剤による加硫系で硬度を調整すると、経時による硬度上昇は抑えられるものの、耐摩耗性能が低下する。

【0010】

そこで、本発明者らは、さらに研究を重ねて、石油系軟化剤や低温可塑剤などの軟化剤のかわりに、シリコーンゴム粉末を使用する場合またはシリコーンゴム粉末および軟化剤を使用する場合には、軟化剤を使用する場合の経時による散逸の問題を改善し得ることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0011】

すなわち、本発明は、
ジエン系ゴム100重量部（以下、部という）に対して、ガラス繊維と、カーボンブラックおよびシリカの1種以上とを配合し、さらにシリコーンゴム粉末1～15部を配合してなるタイヤ用トレッドゴム組成物（請求項1）、およびさらに軟化剤を含有する請求項1記載のタイヤ用トレッドゴム組成物（請求項2）
に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明では、ジエン系ゴムに、雪氷上性能および耐摩耗性を向上させるガラス繊維および耐摩耗性を向上させるカーボンブラックおよびシリカの1種以上が配合される。また、ガラス繊維などの配合により生ずるゴム硬度の上昇を抑制することができるシリコーンゴム粉末またはシリコーンゴム粉末および軟化剤が配合される。

【0013】

本発明に使用されるジエン系ゴムとしては、たとえば天然ゴムおよびジエン系合成ゴムであるスチレンーブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレンゴム（IR）、イソプレンーイソブチレンゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（X-IIR）などがあげられる。これらのうちではT_gが-3

0℃以下のものが低温特性の点から好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0014】

本発明においては、数ある無機繊維のうちでもとくにガラス繊維が使用される。この理由は、ガラス繊維が安価で、タイヤの雪氷上性能および耐摩耗性能を向上させることができるとともに、工程改善によるコスト削減を可能にすることができるためである。また、ガラス繊維は、ある一定の長さに集束するために、ゴム組成物の物性を安定にすることができる点で非常に好ましいためである。

【0015】

なお、工程改善によるコスト削減は、ガラス繊維が、混練り中の機械的剪断によって容易に寸断されるため、長繊維を短繊維にカットする工程を省略することができること、および比重が重いため、短繊維でみられる工程での飛散などが抑えられることによる。有機繊維の場合には、混練り中の剪断力で寸断されることはないので、カットする工程が必要である。また、工程での飛散などが抑えられないため、その対策が必要である。

【0016】

前記ガラス繊維としては、直径が $100\mu\text{m}$ 以下、さらには $5\sim 50\mu\text{m}$ 、長さが $0.2\sim 20\text{mm}$ 、さらには $0.2\sim 10\text{mm}$ で、アスペクト比が $2\sim 4000$ 、さらには $4\sim 2000$ のものが好ましい。

【0017】

前記ガラス繊維の配合量は、ジエン系ゴム100部に対して $2\sim 30$ 部、さらには $2\sim 20$ 部が好ましい。ガラス繊維の配合量が2部未満の場合には、雪氷上性能および耐摩耗性能の改善が充分でなくなる傾向が生じ、30部をこえる場合には、配合量に比例して硬化ゴム自身の硬度が硬くなるため、また、素材自体が硬いこともあり、タイヤの硬度が高くなりすぎ、雪氷上性能の改善が充分でなくなる傾向が生じる。

【0018】

本発明に使用されるカーボンプラックとしては、タイヤ用ゴム組成物に使用されているものであれば使用することができ、このようなものである限りとくに限

定はないが、チッ素吸着比表面積 (N_2SA) が $83\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、ジブチルテレフタレート吸収量 (DBP) が $102\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上のものが好ましい。

【0019】

前記カーボンブラックの具体例としては、たとえばSAF、ISAF-HM、ISAF-LM、ISAF-HS、HAFなどがあげられる。

【0020】

本発明に使用されるシリカとしては、タイヤ用ゴム組成物に使用されているものであれば使用することができ、このようなものである限りとくに限定はないが、チッ素吸着比表面積 (N_2SA) が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0021】

前記シリカの具体例としては、乾式法シリカ（無水ケイ酸）、湿式法シリカ（含水ケイ酸）があげられる。これらのうちでは、湿式法シリカが好ましい。

【0022】

前記湿式法シリカの好ましい具体例としては、日本シリカ（株）製のNip sil AQ（商品名）などがあげられる。

【0023】

前記カーボンブラックおよびシリカは、単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよいが、雪氷上性能確保とウェットグリップ性能の点からシリカをブレンドして使用するのが好ましい。

【0024】

前記カーボンブラックを単独で用いる場合の配合量としては、ジエン系ゴム100部に対して5～70部、さらには5～60部が好ましい。カーボンブラックの配合量が5部未満の場合には、ゴムの強度が低く、耐摩耗性も劣る傾向にあり、70部をこえる場合には、ゴムの硬度があがり、雪氷上性能が低下する傾向が生じる。

【0025】

前記シリカを単独で用いる場合の配合量としては、ジエン系ゴム100部に対して10～80部、さらには15～60部が好ましい。シリカの配合量が10部未満の場合にはウェットスキッド性能が充分でなくなる傾向が生じ、80部をこ

える場合には、硬化ゴムの硬度があがり、雪氷上性能が低下する傾向が生じる。

【 0 0 2 6 】

前記カーボンプラックとシリカとを組み合わせる用いる場合の配合量としては、カーボンプラック配合量とシリカ配合量の和がジエン系ゴム 1 0 0 部に対して、5 ~ 8 0 部、さらには 5 ~ 6 0 部であるのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

前記ガラス繊維ならびにカーボンプラックおよびシリカの 1 種以上の合計配合量は、ジエン系ゴム 1 0 0 部に対して 7 ~ 1 1 0 部、さらには 7 ~ 8 0 部であるのが好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、前記ガラス繊維とカーボンプラックおよびシリカの 1 種以上との配合割合としては、合計量に対するガラス繊維の割合が 2 ~ 5 0 %、さらには 3 ~ 4 0 % であるのが雪氷上性能、耐摩耗性のバランスの点から好ましい。

【 0 0 2 9 】

前記シリコーンゴム粉末は、それ自身ゴム硬度の上昇を抑制するが、親油性で吸油性に優れるため、石油系軟化剤や低温可塑剤などの軟化剤とともに使用することにより、軟化剤の経時による散逸を抑制することができ、軟化剤の作用を長期間にわたって維持することができる。つまり、ガラス繊維を使用することにより雪氷上性能を改善し、ガラス繊維ならびにカーボンプラックおよびシリカのうちの 1 種以上を使用することにより耐摩耗性能を改善し、柔軟で親油性を有し、吸油性に優れたシリコーンゴム粉末を用いることにより、雪氷上性能を改善するとともに、軟化剤をシリコーンゴム粉末とともに用いる場合には、軟化剤の経時による散逸を押さえ、雪氷上性能および耐摩耗性能の両立をはかることができる。

【 0 0 3 0 】

前記シリコーンゴム粉末の大きさとしては、2 ~ 1 0 0 μ m、さらには 3 ~ 7 0 μ m のものが雪氷上性能と耐摩耗性能のバランスの点から好ましい。

【 0 0 3 1 】

前記シリコーンゴム粉末の配合量としては、ジエン系ゴム 1 0 0 部に対して 1

～15部、好ましくは2～10部である。該配合量が1部未満の場合には、ゴム硬度の上昇を抑制する効果が充分でなくなり、また、軟化剤（オイル）と併用する場合には軟化剤の経時的な担持効果が小さくなる。一方、15部をこえる場合には、耐摩耗性が低下し、コストも上昇してしまう。

【0032】

前記シリコーンゴム粉末とともに使用する軟化剤としては、アロマティックオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイルなどの石油系軟化剤、DOP、DBPなどの低温可塑剤など、一般に軟化剤として使用されているものであれば、とくに制限なく使用することができる。前記軟化剤のうちでは、パラフィン系オイルが雪氷上性能で重要な低温特性の点から好ましい。

【0033】

前記軟化剤の使用量としては、ジエン系ゴム100部に対して、軟化剤0～50部、さらには40部以下が好ましい。軟化剤を使用することによる効果が充分得られる点から、軟化剤の使用量は1部以上が好ましく、50部をこえると経時変化が大きくなる傾向が生じる。

【0034】

前記シリコーンゴム粉末は基本的に非油展の状態では市販されている。軟化剤を用いるとき、シリコーンゴム粉末を使用することにより、軟化剤を吸油し、散逸を防止することができる。シリコーンゴム粉末は自重に対して数百%の軟化剤を吸収することができる。

【0035】

前記シリコーンゴム粉末の具体例としては、たとえばトレフィルシリーズ（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）があげられる。

【0036】

本発明の組成物には、シランカップリング剤を添加するのが好ましい。とくに、シリカを用いる場合にシランカップリング剤を添加することにより、ゴム強度および耐摩耗性を良好にすることができる。

【0037】

前記シランカップリング剤の具体例としては、たとえばビス（3-トリエトキ

シシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (2-トリエトキシシリルエチル) テトラスルフィド、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (2-トリメトキシシリルエチル) テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィドなどがあげられる。また、ビス (3-ジエトキシメチルシリルプロピル) テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-ニトロプロピルジメトキシメチルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N, N-ジメチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどもあげられる。これらのうちではビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどが好ましい。

【0038】

前記シランカップリング剤の添加量は、シリカに対して3~20%、さらには5~15%が好ましい。添加量が3%未満では、カップリング効果が小さく、ゴム強度向上、耐摩耗性向上効果が充分でなく、20%をこえると、多量にシランカップリング剤を用いた割にはゴム強度が向上せず、コストアップの点からも好ましくない。

【 0 0 3 9 】

本発明のゴム組成物には、これら以外に通常使用されている、加硫剤、亜鉛華、ステアリン酸などの加硫助剤、加硫促進剤、老化防止剤、ワックスなどの添加剤、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、クレー、ウイスキーなどの充填剤などを添加することができる。

【 0 0 4 0 】

本発明のタイヤ用トレッドゴム組成物の製法としては、前記各成分を、たとえばバンバリーミキサーなどの混練機を用いて、通常の方法、条件で混練することによって得ることができる。なお、混練温度は 1 2 0 ~ 1 8 0 °C であるのが好ましい。タイヤは、以上説明したタイヤ用トレッドゴム組成物を成形加硫することにより得られる。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

本発明のタイヤ用トレッドゴム組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

なお、実施例および比較例で用いた原材料の内容および評価方法を以下にまとめて示す。

【 0 0 4 3 】

N R : 一般的に使用されている R S S の # 3 グレードのもの

カーボンブラック : 東海カーボン (株)、N 3 3 0 (N₂ S A 8 3 × 1 0³ m²/k g、D B P 吸油量 1 0 2 × 1 0⁻⁵ m³/k g)

ガラス繊維 : 日本硝子繊維 (株) 製、商品名マイクログラス・チョップドストランド、直径 1 0 μ m、長さ 0 . 4 m m、アスペクト比 4 0

シリコーンゴム粉末 : 東レ・ダウコーニング・シリコーン (株)、商品名トレフィル E 8 5 0、平均粒径 7 0 μ m

軟化剤 : シエル化学 (株) 製、ルブフレックス 2 6

硫黄 : 鶴見化学 (株) 製、硫黄

加硫促進剤 : 大内新興化学 (株) 製、ノクセラー C Z

【 0 0 4 4 】

(経時変化)

1 5 0℃ / 2 0 分の加硫条件で、縦 5 0 m m × 横 5 0 m m × 厚さ 1 0 m m のゴムサンプルを作成した。得られたサンプルを、8 0℃ で 1 0 0 時間オープンに入れ、熱老化を行ない、硬度上昇値を、経時変化の尺度とした。硬度測定は J I S - A に準じた。

【 0 0 4 5 】

経時変化の総合判定は下記基準で行なった。

【 0 0 4 6 】

◎ : 硬度上昇 3 以下

○ : 硬度上昇 $3 < \Delta H S < 7$

× : 硬度上昇 $7 \leq \Delta H S$

【 0 0 4 7 】

(氷上性能)

タイヤサイズ / パターン 1 8 5 / 7 0 R 1 4 HS 3 のタイヤを試作した。氷上で初速度 2 0 k m からの制動距離を測定した。従来タイヤの制動距離を指数 1 0 0 とし、指数で表示した。数値が大きいほど、性能が良好であることを示す。

【 0 0 4 8 】

(雪上性能)

雪上での操縦安定性 (制駆動、コーナリングのフィーリング) を、従来配合のものを 6 点として評価した。数値が大きいほど、性能が良好であることを示す。

【 0 0 4 9 】

(耐摩耗性能)

タイヤサイズ / パターン 1 8 5 / 7 0 R 1 4 HS 3 のタイヤを試作した。得られたタイヤをカムリに装着し、実車摩耗テストを行ない、5 0 0 0 k m 走行後の残溝を測定し、従来配合のものを 1 0 0 とする指数で表示した。数値が大きい方が、耐摩耗性能が良好であることを示す。

【 0 0 5 0 】

実施例 1、従来例および比較例 1 ~ 4

表1記載の組成物を用いてサンプルおよびタイヤを作成し、評価した。結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

表 1

実施例番号	従来例	比較例1	比較例2	1	比較例3	比較例4
NR	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	60	60	60	60	60	60
ガラス繊維	-	10	10	10	10	10
シリコーンゴム粉末	-	-	-	10	0.5	20
軟化剤	25	28	25	28	28	28
硫黄	1.2	1.2	1.0	1.2	1.2	1.2
加硫促進剤	1.5	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5
経時変化	○	×	○	○	×	◎
オリジナルの硬度	55	55	55	55	55	55
熱老化後の硬度	60	62	59	59	62	58
Δ硬度	5	7	4	4	7	3
氷上性能	100	105	105	106	105	105
雪上性能	6	7	7	7	7	7
耐摩耗性能	100	100	94	100	100	89
組 成 (部)		評 価 結 果				

【0052】

比較例1のように、軟化剤で硬度調整を行なうと、熱老化によりゴム硬度が上昇する。

【0053】

比較例2のように、加硫系で硬度調整を行なうと、経時変化は抑えられるもの

の、耐摩耗性能が低下する。

【 0 0 5 4 】

実施例 1 のように、軟化剤に加えて吸油性の高いシリコーンゴム粉末を用いると、雪氷上性能に優れ、耐摩耗性能を低下させずに、熱老化を抑えることができる。

【 0 0 5 5 】

比較例 3 ～ 4 から、シリコーンゴム粉末の配合量が、0.5 部のように少なすぎると経時変化を抑えることができず、また、逆に配合量が 20 部と多すぎると、耐摩耗性能が低下することがわかる。配合量は、1 ～ 15 部が適正と考えられる。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

本発明のタイヤ用トレッドゴム組成物を使用してタイヤを製造すると、耐摩耗性能、雪氷上性能を向上させ、かつ経時によるゴムの硬度上昇を抑えることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性能、雪氷上性能を向上させ、かつ経時によるゴムの硬度上昇を抑えることができるタイヤ用トレッドゴム組成物を得る。

【解決手段】 ジエン系ゴム 1 0 0 重量部に対して、ガラス繊維と、カーボンブラックおよびシリカの 1 種以上とを配合し、さらにシリコンゴム粉末 1 ～ 1 5 重量部を配合してなるタイヤ用トレッドゴム組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183233]

1. 変更年月日 1994年 8月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
氏 名 住友ゴム工業株式会社